Über

Mononitrohalogenbenzole

mit beweglichem Halogen.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Ludwig Stackmann
aus Geestemünde.

Göttingen.
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. A. Huth.
1913.

Tag der mündlichen Prüfung: 21. Juli 1913.

Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. O. Wallach.

Dem Gedächtnis meiner Grosseltern.

Die vorliegende Arbeit wurde Weihnachten 1911 bis Januar 1913 im allgemeinen chemischen Institut zu Göttingen auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Borsche ausgeführt.

Auch an dieser Stelle möchte ich Herrn Prof. Borsche für mannigfache Anregungen und stets bereitwillige Unterstützung bei meiner Arbeit meinen herzlichen Dank aussprechen.

Inhalts-Verzeichnis.

Theoretischer Teil.

Seite

Einleitung und Aufgabe dieser Arbeit 1
Reaktivierende Wirkung der ungesättigten Gruppen auf Halogenatome am gleichen Benzolkern 8
a) Wirkung der Cyangruppe 8
1) Bisherige Untersuchungen 8
2) Darstellung des o-Nitro-p-cyanbrombenzols 9
3) Umsetzungen des o-Nitro-p-cyanbrombenzols mit Anilin, Na-Acetessigester und Na-Malonester 10
4) Darstellung des 1-Methyl-2-nitro-4-cyan-5-brombenzols 13
5) Umsetzungen des 1-Methyl-2-nitro-4-cyan-5-brombenzols mit Anilin und Na-Malonester 14
b) Wirkung der Acetyl- und Benzolgruppe 15
1) Darstellung des o-Nitro-p-acetylbrombenzols . . . 15
2) Umsetzungen des o-Nitro-p-acetylsbrombenzols mit Na-Malonester und Na-Acetessigester 17
3) Darstellung des o-Nitro-p-benzoylbrombenzols . . . 18
4) Umsetzung desselben mit Na-Malonester 18
5) o-Benzoyl-p-nitrobrombenzol, Darstellung und Verhalten gegen Na-Malonester 19
c) Wirkung der Sulfongruppe 19
1) Bisherige Untersuchungen 19
2) Darstellung des o-Nitro-p-phenylsulfonchlorbenzols und Umsetzung desselben mit Piperidin 21
Einige Derivate der neu dargestellten Verbindungen 22
Derivate des o-Nitro-p-cyanphenylmalonesters 24
Derivate des o-Nitro-p-cyanphenylacetessigesters 25
Derivate des o-Nitro-p-carboxylmethylacetons 26
Entacylierungsversuche beim o, p-Dinitrophenylmalonsäuredimethylester 28

Experimenteller Teil.

Teil I.

Seite

Umsetzungen von o- bezw. p-Nitrohalogenbenzolen mit Natriummalonester und Natriumacetessigester 30
A. o- Nitrobrombenzol und Natrium- bezw. Kaliummalonsäuredimethylester 30
B. Umsetzungen mit o-Nitro-p-cyanbrombenzol 30
I. o-Nitro-p-cyanbrombenzol 31
II. o-Nitro-p-cyanphenylanilin 33
III. o-Nitro-p-cyanphenylacetessigester 34
IV. o-Nitro-p-cyanphenylmalonsäuredimethylester . . . 35
C. Umsetzungen mit 1-Methyl-2-nitro-4-cyan-5-brombenzol 35
I. 1-Methyl-2-nitro-4-cyan-5-brombenzol 35
II. 3-Methyl-4-nitro-6-cyandiphenylamin 36
III. 3-Methyl-4-nitro-6-cyanphenylmalonsäuredimethylester 37
D. Umsetzungen mit o-Nitro-p-acetylbrombenzol 37
I. o-Nitro-p-acetylbrombenzol 37
II. o-Nitro-p-acetylphenylmalonsäuredimethylester . . 39
III. o-Nitro-p-acetylphenylacetessigester 39
E. Umsetzung mit o-Nitro-p-benzoylbrombenzol 40
I. o-Nitro-p-benzoylbrombenzol 40
II. o-Nitro-p-benzoylphenylessigsäure 41
F. o-Benzoyl-p-nitrobrombenzol und Natriummalonester . 42
G. Umsetzung mit o-Nitro-p-phenylsulfonchlorbenzol . . 44
I. o-Nitro-p-phenylsulfonchlorbenzol 44
II. o-Nitro-p-phenylsulfonphenylpiperidin 45

Teil II.

A. Derivate des o-Nitro-p-cyanphenylmalonsäureesters . . 46
I. o-Nitro-p-carboxylphenylessigsäure 45
II. o-Nitro-p-carboxylphenylessigsäuredimethylester . . 47
III. o-Nitro-p-carboxylmethylphenylessigester und salpetrige Säure 47
B. Derivate des o-Nitro-p-cyanphenylacetessigesters . . 48
I. o-Nitro-p-cyanphenylessigsäureäthylester 48
II. o-Nitro-p-carboxymethylphenylaceton 49

Seite

III. o-Nitro-p-carboxymethylphenylaceton-α-phenylhydrazon 51
IV. o-Nitro-p-carboxymethylphenylacetonphenylhydrazon 52
C. Derivate des o-Nitro-p-acetylphenylmalonsäuredimethylesters 52
I. o-Nitro-p-acetylphenylessigsäure 52
D. Spaltungsversuche bei den Arylmalonestern 53

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548107_0123

Theoretischer Teil.

Bekanntlich erhöhen die Nitrogruppe und andere ungesättigte Gruppen, wenn sie in aliphatischen Verbindungen in Nachbarstellung zu einer Methylengruppe oder wenn sie am Benzolkern in ortho- oder para-Stellung zu einem Halogenatom oder zu einer Methylgruppe stehen, die Reaktionsfähigkeit der Methylengruppe bezw. des Halogens oder der Methylgruppe. Nachdem man diese Erscheinung zunächst allgemein mit der negativen Natur der betreffenden Gruppe erklären zu können geglaubt hatte, wies F. Henrich[1]) 1899 darauf hin, daß die Ursache dafür vielmehr in ihrem ungesättigten Zustande zu suchen sei: »Je mehr Valenzen die Atome untereinander sättigen, desto stärker negativ ist die entstehende Atomgruppe«. (Beispiel $-N\overset{O}{=}O > -C\equiv N$). »Es scheint somit für ein negatives Radikal charakteristisch, ja für sein Zustandekommen bestimmend zu sein, daß in ihm homogene oder heterogene Atome in engerer Gruppierung, d. i. doppelt oder dreifach untereinander gebunden, vorkommen«. Zwei Jahre später (1901) führte Vorländer[2]) den Begriff der reaktiven Gruppen ein, und wies damit auf die Doppelnatur der Gruppen hin, die einerseits der negativen und positiven Natur der in ihnen enthaltenen Elemente, anderseits ihrem gesättigten und ungesättigten Zustande entspreche[3]). Er zeigte, daß die »reaktive«

1) Ber. 32[668] (1899). 2) Ber. 34[1632] (1901).
3) A. 320[99] (1902).

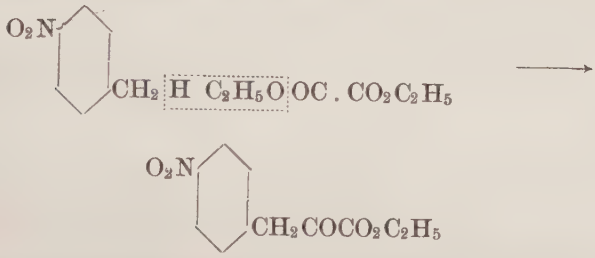
Gruppe zur Methylengruppe in 1-3-Stellung ($\overset{1}{H}-\overset{2}{E}-\overset{3}{E}=\overset{4}{E}$, E = Nichtmetall) stehen müsse. O. Hinsberg[1]) wies dann am Beispiel des Benzaldehyds $C_6H_5-\overset{2}{C}=\overset{3}{O}$ ($\alpha\dot{H}1$) darauf hin, daß auch in α-Stellung (od. 1-2-Stellung) reaktivierende Wirkung eintreten kann und daß sie in β-Stellung meist eng mit der ionisierenden Wirkung verknüpft ist. Er unterscheidet noch strenger wie Vorländer zwischen reaktivierender und ionisierender Wirkung und faßt die in α- und β-Stellung ionisierend wirkenden Atome oder Atomgruppen durch den Begriff der Ionogene 1. und 2. Ordnung zusammen. Die reaktivierende Wirkung soll durch den Übergang der ungesättigten Gruppe in die Aciform bedingt sein[2]), eine Annahme, die bei der »Vinylen«gruppe $-\overset{H}{C}=\overset{H}{C}-$ freilich im Stich läßt. Die schwach reaktivierende Wirkung der Sulfongruppe $=SO_2$, die eine kräftige ionogene Wirkung besitzt, soll an der schwierigen Bildbarkeit der Aciform liegen.

Bei den durch ungesättigte o- und p-Substituenten am Benzolkern hervorgerufenen Wirkungen handelt es sich um rein reaktivierende Wirkungen. Beobachtungen darüber hatten sich schon seit 36 Jahren angehäuft[3]). Seit 1874 hat man gefunden, daß gewisse Nitrohalogenbenzole mit Ammoniak und organischen Basen umgesetzt werden können. Dazu kamen die Umsetzungen von o,p-Dinitrohalogenbenzolen mit Natriumacetessigester durch Mainzer (1879) und Heckmann (1883), mit Natriummalonester durch Jackson und Soch (1896), sowie mit anorganischen und organischen Na- und K-Salzen, Phenolen und Mercaptanen.

1) J. pr. Ch. (2) 84[169] (1911). 2) J. pr. Ch. (2) 85[351] (1912).
3) cf. Bahr, Diss. Gött. 1912 S. 64—75.

Neu war der Gedanke von Schöpff[1]), in den o,p-Dinitrohalogenbenzolen eine von den beiden Nitrogruppen durch andere »negative« Gruppen, und zwar durch -COOH, -COOR, $-CONH_2$, $-CONHC_6H_5$, $-COC_6H_5$, -CHO und $-SO_3H$ zu ersetzen. In fast allen Fällen konnte er das Halogen gegen den Anilinrest austauschen, aber leichter, wenn die betreffende Gruppe für die p-ständige Nitrogruppe, als wenn sie für die o-ständige Nitrogruppe eintrat.

Der 1897 von Reissert[2]) erbrachte Nachweis, daß die Methylwasserstoffatome des Toluols durch eine o- oder p-ständige Nitrogruppe reaktiviert und zur Umsetzung mit Oxalester und Na-äthylat befähigt werden,

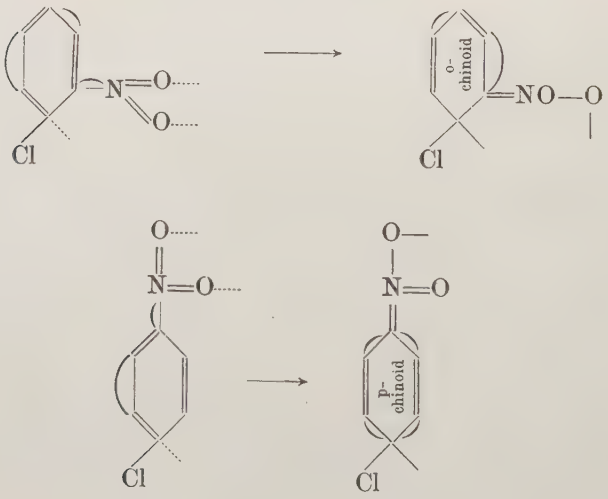


ist dann in Anlehnung an die Schöpffschen Versuche von Ullmann und Gschwind[3]) auf die Sulfo- und Cyangruppe ausgedehnt worden: Die von Thiele und Escales[4]) ausgeführte Kondensation von o,p-Dinitrotoluol mit Aldehyden gelang auch, wenn die o- oder p-ständige Nitrogruppe durch die Sulfamidgruppe $-SO_2NH_2$ ersetzt wurde.

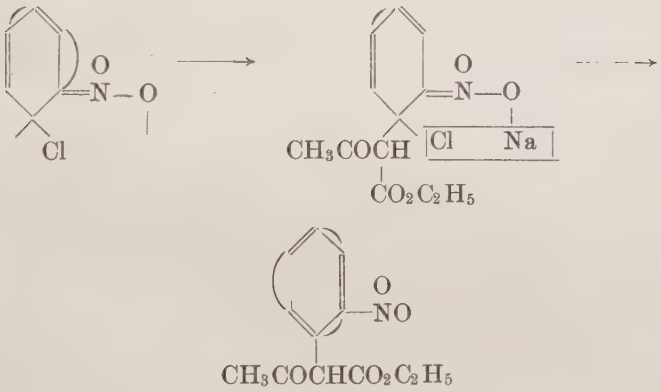
Eine gemeinsame Erklärung dieser Fülle gleichlaufender Erscheinungen ist vor kurzem von Borsche[5]) auf Grund

1) Ber. 22 [3281] (1889), 23 [3440] (1890), 24 [3771] (1891).
2) Ber. 30 [1030] (1897). 3) Ber. 41 [2291] (1908).
4) Ber. 34 [2842] (1901).
5) A. 386 [357] (1911) [»Über die Reaktionsfähigkeit der Seitenketten in den kernnitrierten Homologen des Benzols«].

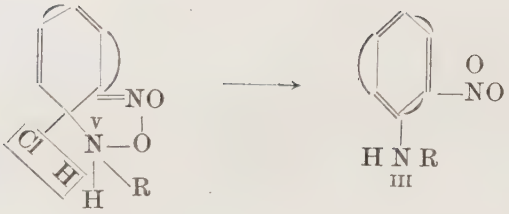
der Thieleschen Theorie der aromatischen Verbindungen gegeben. Er kommt zu dem Resultat, daß der Reaktionsmechanismus bei Kondensationen mit der Methylgruppe ein anderer ist, wie beim Austausch des Halogens am Benzolkern, ein Unterschied, der auch schon darin zum Ausdruck kommt, daß das Halogenatom in α-Stellung, die Methylwasserstoffatome in β-Stellung zur nächsten ungesättigten Gruppe stehen. Nur bei den Wasserstoffatomen der Methylgruppe handelt es sich um eine wirkliche Lockerung des Zusammenhangs zwischen C und H, hervorgerufen durch den am methylierten Kernkohlenstoffatom angehäuften Affinitätsüberschuß, der einen Teil von der Affinitätskraft des Methylkohlenstoffs für sich beansprucht. Die Reaktionsfähigkeit der Halogenatome in den Nitroarylhalogeniden wird dagegen nicht durch losere Bindung des Halogens bedingt, sondern durch die eigenartige Verteilung der überschüssigen Affinität, die im Extrem auf eine chinoide Gruppierung hinauslaufen würde. Graphisch ergeben sich dafür folgende Bilder:



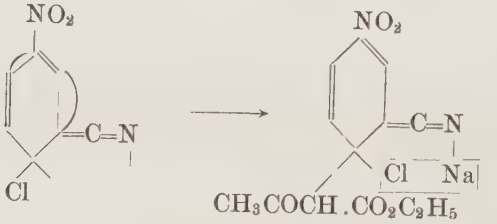
Danach tritt das Chlor des o,p-Dinitrochlorbenzols nicht primär mit Na-malonester oder Na-acetessigester in Reaktion, da es im Gegensatz zu den Methylwasserstoffatomen des o,p-Dinitrotoluols mit ungeschwächter Affinität gebunden ist. Dem Austausch des Halogens gegen den Acetessigester- oder Malonesterrest geht vielmehr eine Addition von Natrium an die Nitrogruppe, vom Esterrest an das halogentragende Kohlenstoffatom voraus. Bei der Rückverwandlung dieses chinoiden Zwischenproduktes in das beständigere Benzolderivat treten dann wegen der Anziehung von Cl und Na diese als NaCl aus und der Esterrest nimmt nun die Stelle des Chlors ein. Die Reaktion würde sich also folgendermaßen formulieren lassen:

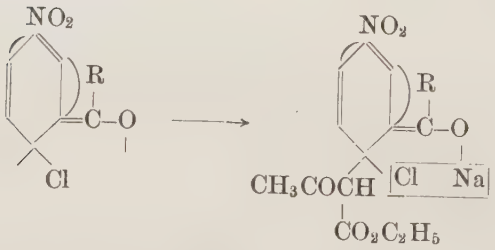


Bei dem Ersatz des Halogens durch den Aminrest, der leichter wie der Ersatz durch den Esterrest vor sich geht, was seine Erklärung darin findet, daß es sich um dreiwertigen Stickstoff mit zwei freien Valenzen handelt, könnte man dann als primäres Additionsprodukt einen unbeständigen Heterofünfring, hier speziell einen Furodiazolring annehmen, der beim Übergang in den Benzoltypus unter HCl-Austritt das neue Amin liefert:



Dieses Reaktionsschema läßt sich natürlich auch auf Nitrochlorbenzole mit anderen ungesättigten Gruppen übertragen:

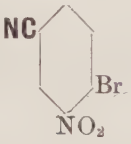


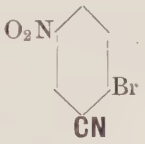


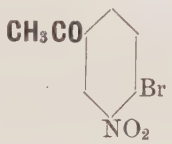
Mir war nun die Aufgabe gestellt worden, in o- oder p-Mononitrohalogenbenzole eine zweite ungesättigte Gruppe in p- oder o-Stellung zum Halogen einzuführen, oder, um mich anders auszudrücken, ausgehend vom o,p-Dinitrohalogenbenzol, eine von beiden Nitrogruppen durch andere ungesättigte Gruppen zu ersetzen und dann die Beweglichkeit des Halogens bei der Umsetzung der so entstehenden Körper mit Natriummalonester und Natriumacetessigester zu untersuchen. Es sollte so ein Einblick in die Stärke der reaktivierenden

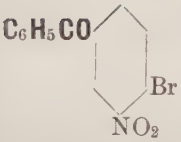
Wirkung der einzelnen Gruppen, nach obiger Formulierung ein Einblick in die Größe der vorhandenen Überschüsse an freier Affinität und damit ein weiterer Beitrag zu den schon vorhandenen Klassifizierungen ungesättigter Radikale gewonnen werden.

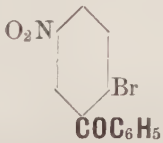
Zur Untersuchung gelangten die CN-, die CH_3CO-, die C_6H_5CO- und die $C_6H_5SO_2$-Derivate der o- bezw. p-Nitrohalogenbenzole mit p- oder o-Stellung der zweiten ungesättigten Gruppe, d. h. folgende Verbindungen:

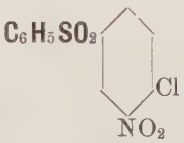












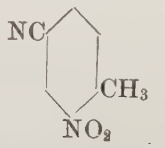
und zwar vor allem ihre Umsetzung mit Na-Malonester und Na-Acetessigester, die nach der Methode von Borsche in trocknem Äther vorgenommen wurde In allen diesen Fällen mußte der Theorie nach ein ähnlicher Reaktionsverlauf, wie er bereits auf S. 6 für o-Nitrohalogenbenzole formuliert wurde, erwartet werden. Beweisend für die reaktivierende Wirkung der CN-, der CH_3CO- und der C_6H_5CO-Gruppen war der Umstand, daß o-Nitrobrombenzol selbst sich nicht befähigt erwies, mit Na-Malonester zu reagieren, wohl aber, wenn obige ungesättigte Gruppen in p-Stellung zum Halogen eingeführt wurden. Da Brom sich leichter wie Chlor austauschen läßt, und die Bromverbindungen auch meist bequemer zugänglich sind, wie die gechlorten, haben wir, abgesehen vom p-Chlordiphenylsulfon, die Bromverbindungen bevorzugt.

Reaktivierende Wirkung der ungesättigten Gruppen auf Halogenatome am gleichen Benzolkern.

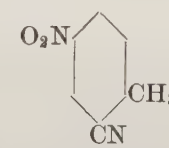
a) Wirkung der Cyangruppe.

1) Bisherige Untersuchungen.

Die Cyangruppe wurde in ihrer Eigenschaft als reaktivierendes Radikal zuerst 1882 durch die Untersuchungen von Haller[1]) bekannt. V. Meyer, der als erster die negativen Radikale zu klassifizieren suchte[2]), stellte dann fest, daß die Cyangruppe negativer sei als -CO- und $-CO_2C_2H_5$. 1890 ersetzte Schöpff im o-Nitro-p-cyanbrombenzol und im o-Cyan-p-nitrobrombenzol Brom durch den Anilinrest. 1900 stellte F. Sachs[3]) durch Kondensation von Nitrosoverbindungen mit Malonitril fest, daß neben der Nitrogruppe die Cyangruppe am stärksten »acidifizierend« wirke. 1908 endlich wiesen Ullmann und Gschwind[4]) nach, daß sich die durch Ersatz der p- bezw. o-ständigen Nitrogruppe im o,p-Dinitrotoluol durch das Cyanradikal entstehenden Nitrocyantoluole

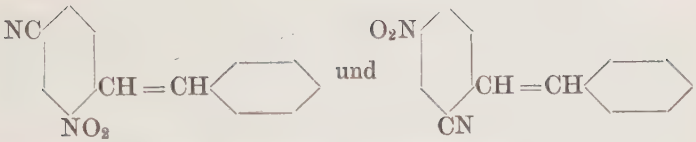


und

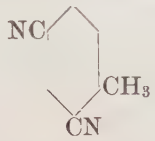


ebenso wie o,p-Dinitrotoluol nach Thiele und Escales[5]) mit Benzaldehyd zu den entsprechenden Stilbenen

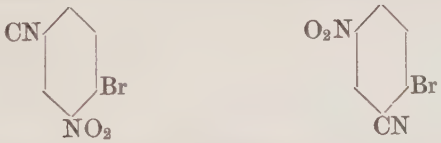
1) C. r. 95[235] (1882). C. 1882[586].
2) Ber. 20[534] [1887], 21[1344], [1991] [1888].
3) Ber. 33[961] (1900). 4) Ber. 41[2291] (1908).
5) Ber. 34[3842] (1901).



kondensieren lassen, während o,p-Dicyantoluol

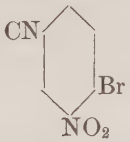


sich nach Borsche[1]) unter denselben Bedingungen nicht mit Benzaldehyd vereinigt. Meine Aufgabe war, zu prüfen, ob sich im o-Nitro-p-cyanbrombenzol und im p-Nitro-o-cyanbrombenzol



Brom ebenso wie durch C_6H_5NH-[2]) auch durch den Acetessigester- und Malonesterrest ersetzen lasse.

2) Darstellung des o-Nitro-p-cyanbrombenzols.



p-Brombenzonitril ist von Schöpff[3]) sehr umständlich aus dem schwer zugänglichen p-Brombenzoësäureamid

1) A. 386[368] (1911).
2) cf. Schöpff l. c.
3) Ber. 23[3435] (1890).

mit P_2O_5 dargestellt worden, läßt sich aber viel bequemer nach der Sandmeyerschen Reaktion aus p-Bromanilin gewinnen. o-Nitro-p-cyanbrombenzol ist von Schöpff durch Nitrieren des p-Brombenzonitrils mit einer Lösung von Salpeter in Schwefelsäure gewonnen. Ich habe statt dessen die heute im Handel befindliche reine Salpetersäure (spez. Gew. 1,52) angewandt und so die partielle Verseifung der Cyangruppe, die bei dem Verfahren von Schöpff die Ausbeute an Nitronitril stark beeinträchtigt, leicht vermeiden können. Das Nitronitril ist von Schöpff als p-Brom-m-nitrobenzonitril bezeichnet, die Bruttoformel aber versehentlich $\overset{4}{\mathrm{Br}}\mathrm{C_6H_3}(\overset{2}{\mathrm{NO_2}})\overset{1}{\mathrm{CN}}$ nummeriert[1]) und daraufhin sowohl in Beilsteins Handbuch der org. Chem.[2]), wie in M. M. Richters Lexikon der C-Verbindungen unter dieser Nummerierung als Nitril der 4-Brom-2-nitrobenzol-1-carbonsäure aufgeführt worden. Dieser Nummerierung entspricht ein Nitril vom Schmp. 99°[3]), während 4-Brom-3-nitro-benzonitril bei 120° schmilzt[4]).

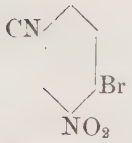
3) Umsetzungen des o-Nitro-p-cyanbrombenzols mit Anilin, Na-Acetessigester und Na-Malonester.

Die von Schöpff beschriebene Reaktion von o-Nitro-p-cyanbrombenzol

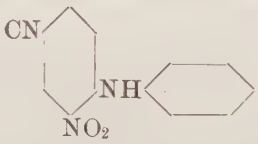
1) Ber. 23 3439 (1890). 2) 3. Aufl. 1896 II 1243.

3) J. pr. Ch. (2) 43 203 (1891).

4) Ich selbst habe die Nummerierung nur bei Gegenwart von 4 Substituenten gebraucht, da die o,p-Bezeichnung anschaulicher ist, denn sie sagt, worauf es gerade hier ankommt, und die Nummerierung wird besonders unübersichtlich, wenn sie, wie es beim Ersatz von Halogen durch einen organischen Rest notwendig ist, vor und nach der Substitution in anderer Reihenfolge geführt werden muß.



mit Anilin wurde zwecks Nachprüfung und Erweiterung der experimentellen Angaben wiederholt. Ich erhielt schon in alkoholischer Lösung bei Zusatz von Natriumacetat nach $1^1/_2$ Stunden eine gute Ausbeute an Cyannitrodiphenylamin



während o-Nitrobrombenzol sich erst beim Kochen mit überschüssigem Anilin und auch dann noch sehr viel langsamer in o-Nitrodiphenylamin verwandelt.

Beim Austausch des Br gegen den Malon- bezw. Acetessigesterrest kam mir die von Borsche[1]) ausgearbeitete Darstellungsweise des o,p-Dinitrophenylacetessigesters zugute. Borsche erhitzt die Komponenten einige Stunden in absolutem Äther, statt sie, wie Heckmann, eine Woche lang bei gewöhnlicher Temperatur in Alkohol stehen zu lassen. Bei der doch immerhin bedeutend herabgesetzten Reaktionsfähigkeit der Nitrocyanbrombenzole gegenüber dem Dinitrobrombenzol hätte das Stehenlassen bei Zimmertemperatur schwerlich zum Ziele geführt.

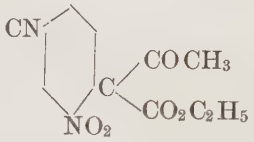
Zur Darstellung des o,p-Dinitrophenylacetessigesters ist es nötig, ein Mol. des Nitrohalogenbenzols mit 2 Mol. Na-acetessigester zu erhitzen, da die Nitrophenylacetessigester, saurer als der Acetessigester, ein zweites Mol. Na-acetessigester zur Bildung einer intensiv rotgefärbten Na-Verbindung verbrauchen im Sinne folgender Gleichung:

$$C_{12}H_{12}O_7N_2 + C_6H_9O_3Na = C_{12}H_{11}O_7N_2Na + C_6H_{10}O_3.$$

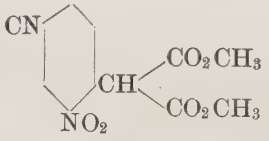
1) Ber. 42^{602} (1909).

Das Auftreten und die Intensität der Färbung gibt zugleich einen guten Maßstab für Eintreten und Fortschreiten der Reaktion [1]).

Den o,p-Dinitrophenylacetessigester bekommt man nach einigen Stunden Erhitzens mit einer Ausbeute von 75 %. Ersetzt man die p-ständige Nitrogruppe durch den Cyanrest, so erfolgt die Umsetzung viel langsamer: nach 54 Stunden Erhitzens liefert sie eine Ausbeute von 60 % an o-Nitro-p-cyanphenylacetessigester



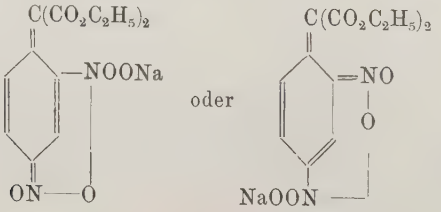
Leichter läßt sich in die o-Nitro-p-cyanverbindung der Malonesterrest einführen. Die Ausbeute von o-Nitro-p-cyanphenylmalonester



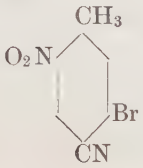
beträgt nach $7\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen 56 % der Theorie.

---

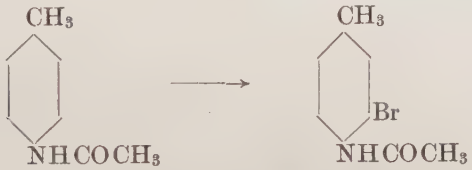
1) Als Ursache dieser Färbung haben Hantzsch und Picton (Ber. 42 [2119] (1909)) auf Grund des Auftretens selektiver Absorption bei der Salzbildung folgende Struktur der Dinitrophenylnatriummalonester wahrscheinlich gemacht:



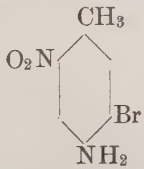
4) Darstellung des 1-Methyl-2-nitro-4-cyan-5-brombenzols.



Um die Cyangruppe in o-Stellung zum Brom zu bringen, bezw. um Brom in o-Stellung zum Cyan einzuführen, ging ich nicht, wie Schöpff, von der schwierig zu beschaffenden o-Brombenzoësäure aus, die er über das Amid in das Nitril verwandelte, sondern verfuhr ganz ähnlich wie bei der Darstellung des o-Nitro-p-cyanbrombenzols. p-Acettoluid, in dem die p-Stellung zum $-NH_2$ schon durch die Methylgruppe besetzt ist, liefert beim Bromieren ein Bromderivat, in dem Br und $-NH.COCH_3$ einander benachbart sind:



Aus diesem kann dann auf dem früher schon angegebenen Wege leicht das gewünschte Brom-nitrotolunitril



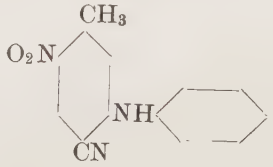
gewonnen werden. Es ist bereits 1891 von Klaus und Herbabny[1]) aus dem Bromnitrotoluidin mit Hülfe der Sandmeyerschen Reaktion erhalten.

---

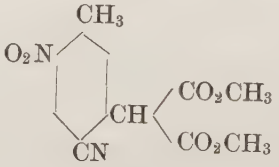
1) A. 265[367] (1891).

5) Umsetzungen des 1-Methyl-2-nitro-4-cyan-5-brombenzols mit Anilin und Na-Malonester.

Eine Umsetzung des Nitrobromtolunitrils mit Anilin zu 2-Cyan-4-nitro-5-methyl-diphenylamin



konnte ich nur in überschüssigem Anilin, nicht in Alkohollösung erreichen. Es erwies sich ferner vorteilhaft, dabei statt des Natriumacetats geschmolzene Pottasche zur Säurebindung zu nehmen. Das Reaktionsgemisch mußte 2½ Stunden über freier Flamme erhitzt werden. Schwieriger als beim o-Nitro-p-cyanbrombenzol gestaltete sich auch die Einführung des Malonesterrestes. Bei Anwendung von 10,7 g o-Cyan-p-nitrobromtoluol gewann ich erst nach 75 Stunden Erhitzens mit Na-malonester die eben zur Analyse ausreichende Menge von 2-Cyan-4-nitro-5-methyl-phenylmalonester[1])



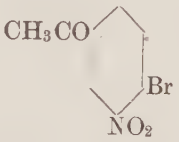
Diese Versuche zeigen also einmal die schwächer reaktivierende Wirkung der Cyan- gegenüber der Nitrogruppe, sodann den schwächeren Einfluß des p-ständigen Substituenten gegenüber dem o-ständigen, endlich die leichtere Einführbarkeit des Malonesterrestes gegenüber dem Acetessigesterrest.

1) Da man mit Malonsäurediäthylester häufig nur schwer kristallisierende, niedrig schmelzende Derivate bekommt, habe ich stets mit Malonsäuredimethylester gearbeitet.

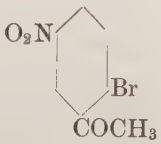
Bei der Weiterführung meiner Arbeit fand ich auch die von V. Meyer, F. Sachs u. a. gemachte Erfahrung bestätigt, daß die Cyangruppe nächst der Nitrogruppe am stärksten wirkt.

b) Wirkung der Acetyl- und Benzoylgruppe.

Als weitere ungesättigte Gruppen kamen die Acetyl- und Benzoylgruppe in Betracht. Die Wirkung der Acetylgruppe konnte ich indessen nur in p-Stellung zum Brom, im p-Acetyl-o-nitrobrombenzol

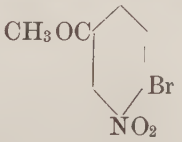


untersuchen, da das isomere o-Acetyl-p-nitrobrombenzol



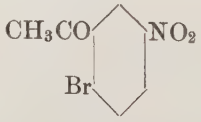
bisher nicht zugänglich ist.

1) Darstellung des o-Nitro-p-acetylbrombenzols.



Das o-Nitro-p-acetylbrombenzol ist schon vor einigen Jahren von Borsche durch Nitrieren von p-Bromacetophenon dargestellt, aber bisher noch nicht in der Literatur beschrieben. Der Darstellung des p-Bromacetophenons ist eine von

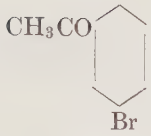
Borsche verbesserte, noch unveröffentlichte Vorschrift zugrunde gelegt worden. Die Nitrierung selbst ist gleichfalls nach jener Vorschrift ausgeführt worden und zwar in konz. Schwefelsäure bei tiefer Temperatur, um eine weitergehende Nitrierung zu vermeiden. Das p-Bromacetophenon ist in Beilsteins Handbuch der organ. Chemie [1]) als 4-?-Bromacetophenon, in M. M. Richters Lexikon [2]) der C-Verbindungen als Methyl-4-?-Bromphenylketon aufgeführt. Machen schon sonstige Erfahrungen bei der Friedel-Craftsschen Reaktion, nach der es dargestellt ist, die p-Stellung von Brom und Acetyl sehr wahrscheinlich, so läßt die Reaktionsfähigkeit des Broms in der daraus dargestellten Nitroverbindung nach den bisherigen Erfahrungen über reaktivierende Wirkung keinen Zweifel, daß hier ein Brombenzol mit o-ständiger Nitrogruppe und p-ständiger Acetylgruppe vorliegt. Der Eintritt der Nitrogruppe in die o-Stellung entspricht auch der Erfahrung, nach der Brom sie in o- und p-Stellung, CH_3CO- in m-Stellung dirigiert. Stände Brom nicht in p-, sondern in o-Stellung zur Acetylgruppe, so würde im ersten Fall



die Nitrogruppe infolge der vereinigten dirigierenden Einflüsse der beiden Substituenten in p-Stellung zum Brom getreten sein. Dieses o-Acetyl-p-nitrobrombenzol wäre aber nach meinen Erfahrungen beim 1-Methyl-2-nitro-4-cyan-5-brombenzol [3]) schwerlich zur Umsetzung mit Na-Malonester befähigt gewesen.

---

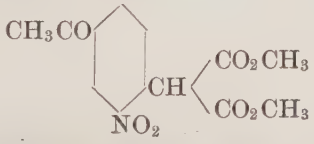
1) III^{120} 3. Aufl. (1897).
2) I^{897} 3. Aufl. (1910).
3) vgl. S. 14.



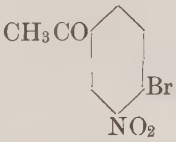
würde beim Nitrieren wohl überhaupt kein einheitliches Produkt ergeben haben.

2) Umsetzungen des o-Nitro-p-acetylbrombenzols mit Na-Malonester und Na-Acetessigester.

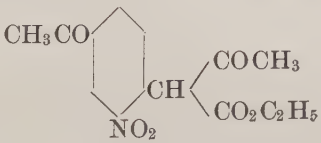
Die Acetylgruppe scheint erheblich schwächer reaktivierend zu wirken wie die CN-Gruppe, da p-Acetyl-o-nitrobrombenzol mit Na-Malonester nach 43 Stunden Erhitzens erst 31 %, nach 100 Stunden 69 % p-Acetyl-o-nitrophenylmalonester,



p-Cyan-o-nitrobrombenzol dagegen nach $3^1/_2$ Stunden 34 % und nach $8^1/_2$ Stunden 74 % Ester liefert. Erhitzt man o-Nitro-p-acetylbrombenzol

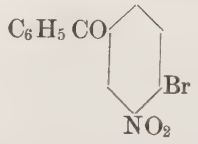


mit Na-acetessigester, so bekommt man nach 34 Stunden zwar 28 % p-Acetyl-o-nitrophenylacetessigester,

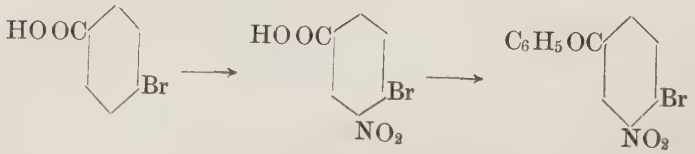


doch erweist sich dieser als so stark verunreinigt, daß es selbst durch sehr häufiges Umkristallisieren nicht gelingt, ihn analysenrein zu bekommen. Es konnte lediglich an einigen ausgelesenen Kristallen ein Schmelzpunkt genommen werden.

3) Darstellung des o-Nitro-p-benzoylbrombenzols.

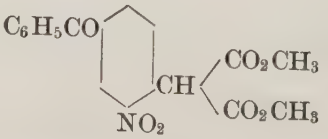


Zur Darstellung von o-Nitro-p-benzoylbrombenzol ging ich von reiner p-Brombenzoësäure aus, die ich zuerst nitrierte und dann über das Säurechlorid nach Friedel-Crafts in das Phenylketon verwandelte:

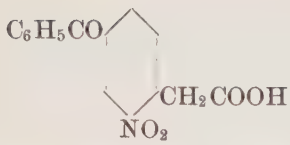


4) Umsetzung desselben mit Na-Malonester.

Erhitzt man o-Nitro-p-benzoylbrombenzol mit Na-Malonester 45 Stunden, so bekommt man o-Nitro-p-benzoylphenylmalonester,

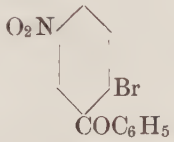


aber nur in sehr unreiner Form. Er wurde deshalb gleich mit Eisessig-Schwefelsäure zur o-Nitro-p-benzoylphenylessigsäure



verseift. 7 g Bromnitrobenzophenon ergaben gerade die zur Analyse hinreichende Menge davon. Ihre Reinigung war zudem mit großer Mühe verbunden.

5) o-Benzoyl-p-nitrobrombenzol, Darstellung und Verhalten gegen Na-Malonester.



Um die Benzoylgruppe in o-Stellung zum Brom zu bringen, ging ich wie bei der Darstellung des Isomeren von der Brombenzoësäure aus, nitrierte sie und verwandelte sie über das Säurechlorid in das Phenylketon. Beim Erhitzen desselben mit einer ätherischen Suspension von Na-Malonester zeigte sich, daß die Benzoylgruppe in o-Stellung zum Brom im p-Nitrobrombenzol zu schwach wirkt, um überhaupt noch Umsetzung zu ermöglichen.

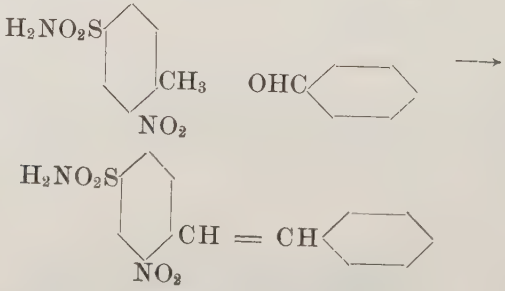
Vergleicht man den Verlauf der Umsetzungen mit Namalonester beim p-Acetyl- und p-Benzoyl-o-nitrobrombenzol, so ergibt sich, daß Benzoyl erheblich weniger reaktionserleichternd wirkt wie Acetyl. In der Literatur fanden sich hierüber noch keine Angaben.

c) Wirkung der Sulfongruppe.

1) Bisherige Untersuchungen.

Die Sulfongruppe wurde zuerst von Haller zu den negativen Radikalen gerechnet. Er ordnete die negativen

Radikale nach ihrem acidifizierenden Einfluß und stellte die Sulfongruppe gleich hinter die Nitrogruppe. (> NO_2, SO_2, SO_2R, CN, COR, CHO, COOH >). Ihre reaktivierende Wirkung scheint indessen gering zu sein. V. Meyer gelang es nicht, sie nachzuweisen. Erst später gelang es Michael[1]), Autenrieth und Wolff[2]) und Kötz[3]), in Sulfonen der Gruppierung $—SO_2—CH_2—CO_2R$ und $—SO_2—CH_2—SO_2—$ eine Beweglichkeit der CH_2-Wasserstoffatome festzustellen. Sie ließen sich glatt bromieren, über die Na-Verbindung alkylieren und zeigten zum Teil Kuppelungsvermögen mit Diazoverbindungen und Kondensationsfähigkeit mit Formaldehyd. Theoretisches Interesse beansprucht die Sulfongruppe wegen des im Gegensatz zu anderen Gruppen scharf ausgeprägten Unterschiedes zwischen reaktivierender und ionisierender (acidifizierender) Wirkung. Am Benzolkern handelt es sich aber, wie gesagt, lediglich um reaktivierende Wirkung. Eine Wirkung auf Halogenatome am Benzolkern war immerhin zu erhoffen, denn Ullmann und Gschwind[4]) haben die der Kondensation von o,p-Dinitrotoluol mit Benzaldehyd entsprechende Reaktion auch mit dem o-Nitro-p-sulfamidotoluol ausführen können:

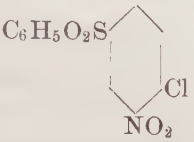


Sie bekamen bei $1\frac{1}{2}$ stündigem Erhitzen 40 % Ausbeute an o-Nitro-p-sulfamidostilben.

1) J. pr. Ch. (2) 60^{96} (1899). 2) Ber. 32^{1381} (1899).
3) Ber. 33^{1120} (1900). 4) Ber. 41^{2291} (1908).

Für meine Versuche diente mir als Ausgangsmaterial das bisher noch nicht bekannte o-Nitro-p-phenylsulfonchlorbenzol.

2) Darstellung des o-Nitro-p-phenylsulfonchlorbenzols



und Umsetzung desselben mit Piperidin.

Das p-Chlordiphenylsulfon läßt sich bequem nach Beckurts und Otto[1]) mittels der Friedel-Craftsschen Reaktion aus Benzolsulfochlorid und Chlorbenzol mit $AlCl_3$ darstellen. Die Bromverbindung, die mir des genauen Vergleichs halber erwünschter gewesen wäre, läßt sich nach Beckurts und Otto aus Brombenzol nicht gewinnen, da es merkwürdigerweise überhaupt nicht mit Benzolsulfochlorid reagiert.

Über die Stellung des Chlor im Chlordiphenylsulfon ist zwar weder in den Berichten (l. c.), noch im Beilstein und Richter etwas angegeben, doch kann nach den sonstigen Beobachtungen über den Verlauf der Friedel-Craftsschen Reaktion, die bei unbesetzter p-Stellung in der Regel zu p-Substitutionsprodukten führt, mit Bestimmtheit die p-Stellung des Chlor angenommen werden. Für das von uns beim Nitrieren des Chlordiphenylsulfons daraus gewonnene Mononitroderivat ist die o-Stellung der Nitrogruppe zum Cl wahrscheinlich, denn die eintretende Nitrogruppe pflegt von Chlor in o- (und p-)Stellung, von der Sulfogruppe in m-Stellung dirigiert zu werden.

Über die Reaktionsfähigkeit des Chlors in der neuen Ver-

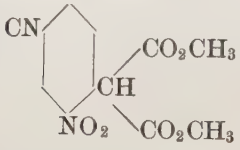
1) Ber. 11^{2067} (1878).

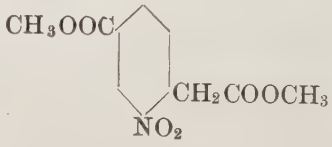
bindung habe ich bisher nur einige orientierende Versuche anstellen können, über die ich im experimentellen Teil meiner Arbeit Näheres berichten werde.

Einige Derivate der neu dargestellten Verbindungen.

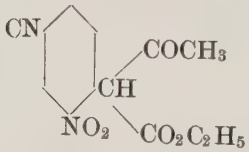
Borsche hat die Verbindungen mit dem o,p-Dinitroarylradikal $(NO_2)_2Ar$- mit den Verbindungen in Parallele gesetzt, welche an seiner Stelle das organische Säureradikal RCO- tragen [1]). Es war zu prüfen, ob diese Annahme auch auf das o-Nitro-p-cyan- und ähnliche Mononitroarylradikale auszudehnen ist. Für Versuche in dieser Richtung kamen vor allem die folgenden verhältnismäßig leicht zugänglichen Ester in Frage:

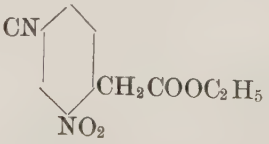
1) der o-Nitro-p-cyanphenylmalonsäuredimethylester und sein Derivat, der o-Nitro-p-carboxymethylphenylessigsäuremethylester

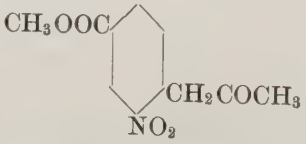




2) der o-Nitro-p-cyanphenylacetessigester und seine Derivate, der o-Nitro-p-cyan-phenylessigester, und das o-Nitro-p-carboxymethylphenylaceton.



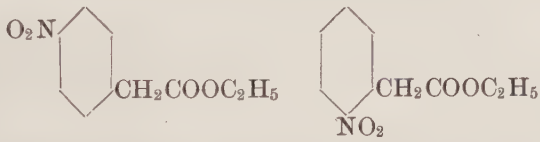




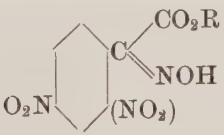
1) Ber. 42 1310 (1909).

Analogien mit den Säureradikalen R. CO— zeigen die o, p-Dinitroaryle nach Borsche darin, daß Karbonsäuren, die die Karboxylgruppe am gleichen Kohlenstoff mit ihnen enthalten, leicht CO_2 verlieren

und daß sie die Wasserstoffatome mit ihnen verbundener Methylengruppen aktivieren. Eine solche Reaktivität der Methylengruppe ist seinerzeit von Borsche[1]) schon im p- und im o-Nitrophenylessigester



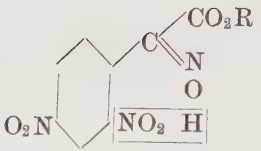
nachgewiesen worden. Sie war in beiden Verbindungen nicht groß genug, um sie zur Kuppelung mit Phenyldiazoniumchlorid zu befähigen, doch konnten mit salpetriger Säure in beiden Fällen Nitrophenylglyoximsäureester



erhalten werden, ebenso mit aromatischen Aldehyden Zimtsäuren, mit o-Oxyaldehyden Cumarine. Beim o,p-Dinitrophenylessigester ließen sich außer den gleichen Reaktionen, die bei der salpetrigen Säure allerdings einen Schritt weiter, zum Benzisoxazolringschluß führte,

---

1) Ber. 42[3596] (1909).

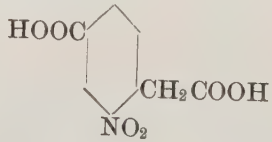


auch noch die Einführung des Benzoyl- und o,p-Dinitrophenylrestes in die Methylengruppe bewerkstelligen.

Derivate des o-Nitro-p-cyanphenylmalonesters.

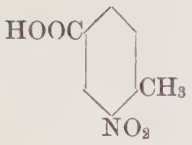
Bei der Übertragung dieser Reaktionen auf die von mir neu dargestellten Ester versuchte ich zunächst vom o-Nitro-p-cyanphenylmalonester durch Verseifung und CO_2-abspaltung zur o-Nitro-p-cyanphenylessigsäure zu gelangen

Ich verfuhr dabei nach den Angaben von Rantscheff[1]) und kochte den Ester einige Zeit mit Eisessig-Schwefelsäure. Dabei entstand, indem neben den CO_2CH_3-gruppen auch -CN angegriffen wurde, zunächst ein Gemisch verschiedener Verbindungen, das aber schließlich vollkommen einheitliche o-Nitro-p-karboxylphenylessigsäure



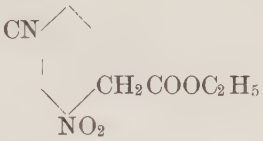
liefert. Sie verliert über ihren Schmelzpunkt erhitzt auch das zweite Karboxyl des Malonsäurerestes und verwandelt sich in die bereits bekannte o-Nitro-p-toluylsäure

1) Diss. Gött. 1911 S. 41.



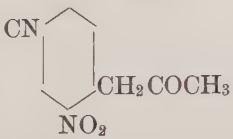
Derivate des o-Nitro-p-cyanphenylacetessigesters.

Will man die Cyangruppe unverändert erhalten, also zur o-Nitro-p-cyanphenylessigsäure bezw. ihrem Ester gelangen,



so kann man das leicht erreichen, indem man trocknes Ammoniakgas auf den o-Nitro-p-cyanphenylacetessigester in absolut ätherischer Lösung einwirken läßt. Er wird dabei ebenso wie der o,p-Dinitrophenylacetessigester[1]) und die α-acylierten Acetessigester entacetyliert, wobei sich Acetamid als Nebenprodukt bildet.

Wie beim o,p-Dinitrophenylacetessigester konnte beim o-Nitro-p-cyanphenylacetessigester durch Auflösen in konz. Schwefelsäure und Wasserzusatz Karboxäthyl abgespalten werden. Dabei müßte zunächst o-Nitro-p-cyanphenylaceton

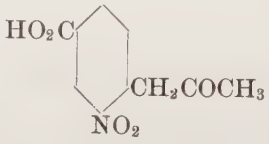


entstehen. Auch hier führte indes die gleichzeitig eintretende Verseifung der Cyangruppe zunächst zu einem Gemisch.

---

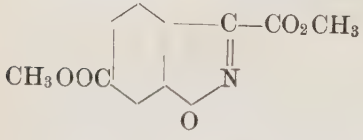
1) Ber. 42[603] (1909).

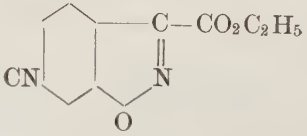
Um eine einheitliche Substanz zu erhalten, mußte ich das Rohketon noch einige Stunden mit Eisessig-Schwefelsäure erhitzen. Ein analytisch reiner Körper resultierte aber erst, nachdem das o-Nitro-p-carboxylphenylaceton



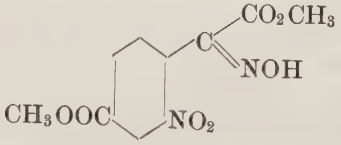
mit Methylalkohol und Schwefelsäure verestert war.

Versuche von dem o-Nitro-p-carboxymethylphenyl-essigsäuremethylester und dem o-Nitro-p-cyanphenylessigsäureester zu den entsprechenden Benzisoxazolen



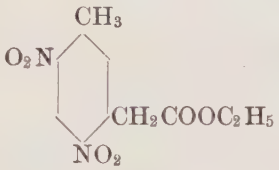


zu gelangen, lieferten nur bei dem ersten Ester ein Ergebnis. Aber die Reaktion war nur bis zum entsprechenden Glyoximsäureester



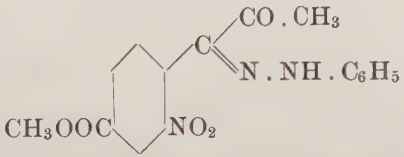
gegangen. Bei dem zweiten Ester ließ sich, abgesehen von der tiefen Färbung, welche der Zusatz von Na-Methylat zu der mit Nitrit versetzten Lösung des Esters hervorrief, eine Reaktion nicht nachweisen. Da o- und p-Nitrophenylessigester mit Amylnitrit ebenfalls die Glyoximsäureester, Dinitrophenylessigester aber Benzisoxazolringschluß ergab, so wäre eine Reaktion eher bei der stärker als die $COOCH_3$-Gruppe wirkenden CN-Gruppe zu erwarten gewesen. Einen ähnlichen

nicht vorauszusehenden Mißerfolg hatte indessen auch A. Fiedler[1]) bei dem Versuche, 1-Methyl-4,6-dinitrophenyl-3-essigester:

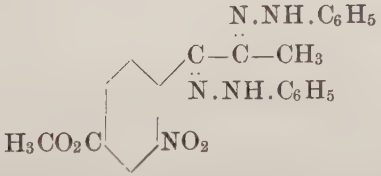


in das zugehörige Benzisoxazol zu verwandeln.

Von dem o-Nitro-p-karboxymethylphenylaceton war zu erwarten, daß es mit Phenylhydrazin ein Ketonhydrazon liefern würde. Da dieses aber vorläufig weiter kein Interesse bot, wurde zunächst die Reaktivität der Methylengruppe mit Diazobenzolchlorid geprüft. Mit diesem ließ es sich, wenn auch erheblich schwieriger als o,p-Dinitrophenylaceton, zum α-Phenylhydrazon des o-Nitro-p-karboxymethylphenylacetons

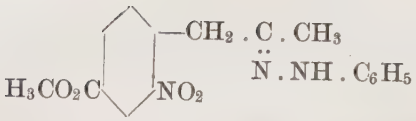


kuppeln: Das in konz. Schwefelsäure gelöste Produkt zeigte, mit wenigen Tropfen Eisenchloridlösung versetzt, die Bülowsche Farbenreaktion der Hydrazone, eine lebhafte Rotfärbung. Da ein Versuch, von ihm aus mittels Phenylhydrazin zum Dihydrazon



zu gelangen, erfolglos blieb, wurde endlich doch noch gezeigt, daß sich das oben erwähnte Ketonmonohydrazon

1) Diss. Gött. 1913, S. 18.



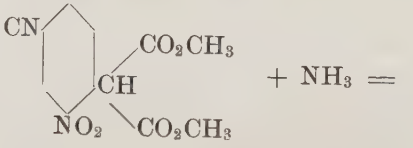
ohne Schwierigkeit aus dem Arylaceton darstellen ließ.

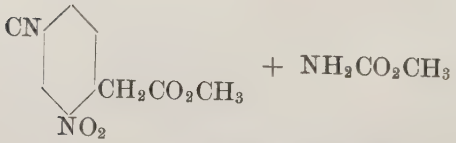
Entacylierungsversuche beim Dinitrophenylmalonsäure-dimethylester.

Da die Nitrophenylmalonester viel besser zugänglich sind, als die entspr. Acetessigester, so würde eine Entacylierung der Arylmalonester mit Ammoniak, Anilin oder Phenylhydrazin, wie sie mit Erfolg zuerst beim o,p-Dinitrophenylacetessigester von Borsche durchgeführt wurde:

$$(O_2N)_2C_6H_3 \cdot CH(CO_2R) \cdot CO \cdot CH_3 + H_2NR = (O_2N)_2C_6H_3 \cdot CH_2CO_2R + H_2N \cdot CO \cdot CH_3$$

einen bequemen Weg zur Darstellung der entspr. Arylessigester bieten. Bei einem Arylmalonester war dies Verfahren bisher noch nicht versucht worden. Ein Versuch, o-Nitro-p-cyanphenylmalonsäuredimethylester mit trocknem Ammoniakgas in absolut ätherischer Lösung zu entkarboxylieren,





führte aber nur bis zu einer Ammoniumverbindung, die, tief dunkelrot gefärbt, an der Luft den Ammoniak nach wenigen Stunden unter Regenerierung des ursprünglichen Esters wieder

vollständig abgegeben hatte. Das gleiche Resultat gab der Dinitrophenylmalonsäuredimethylester, der für vorliegende Vergleichsversuche neu dargestellt wurde. Sowohl bei der Einwirkung von Ammoniak wie der von Anilin und Phenylhydrazin trat nur Rotfärbung auf, eine Salzbildung des Esters mit der Base anzeigend, aber keine Spaltung. Vielmehr wurde stets das Ausgangsmaterial zum größten Teil unverändert zurückgewonnen.

Experimenteller Teil.

Teil I.

Umsetzungen von o- bezw. p-Nitrohalogenbenzolen mit Natriummalonester und Natriumacetessigester.

A. o-Nitrobrombenzol und Natrium- bezw. Kaliummalonsäuredimethylester.

Um noch einmal exakt zu beweisen, daß eine Nitrogruppe allein auch in o-Stellung zum Halogen nicht genügt, um es reaktionsfähig gegen Na-Malonester oder Na-Acetessigester zu machen, wurde o-Nitrobrombenzol mit Na-Malonsäuredimethylester in Äther längere Zeit auf dem Wasserbad erwärmt: o-Nitrobrombenzol wurde aus o-Nitroanilin mittels der Sandmeyer-Reaktion nach Ullmann[1]) dargestellt: 30 g Nitroanilin werden in 45 g konz. Schwefelsäure gelöst, auf 250 g Eis gegossen und mit 15 g Natriumnitrit, gelöst in 50 ccm Wasser allmählich unter Umrühren bei niedriger Temperatur diazotiert. Die Diazotierung dauert einige Stunden. Die klare Lösung gibt man zu einer 40° warmen Kupferbromürlösung, dargestellt durch Lösen von 27 g Kupfersulfat und 75 g Bromnatrium in 200 ccm Wasser, Zusatz von 6,8 g Kupferbronze (auch Naturkupfer C genannt) und kurzem Kochen. Aus der Reaktionsflüssigkeit wird das o-Nitrobrom-

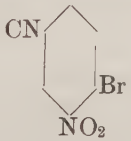
1) Ber. 29[1880] (1896).

benzol ausgeäthert, dann wird mit Natronlauge und Salzsäure gewaschen, getrocknet, der Äther verdampft und der Rückstand destilliert. Das so erhaltene o-Nitrobrombenzol schmilzt bei 41,5° und siedet bei 260° unter Atmosphärendruck. Ausbeute: 30—31 g = 68—70 %.

Erhitzt man 10 g o-Nitrobrombenzol (1/20 Mol.) mit 15,4 g (2/20 Mol.) Na-malonsäuredimethylester 40 Stunden, zieht sodann mit Wasser und verd. Natronlauge aus, und säuert an, so ist in der wässrigen Flüssigkeit nur ein Farbenumschlag und eine kleine Trübung zu erkennen. Das Ausgangsmaterial wurde aus dem Äther quantitativ zurückgewonnen. Ein gleiches negatives Resultat lieferte auch der Versuch, o-Nitrobrombenzol mit Kaliummalonsäuredimethylester umzusetzen, der allerdings, wohl infolge geringerer Ätherlöslichkeit, noch schwerer reagiert. Der Kaliummalonsäuredimethylester, der ebensowenig wie der Diäthylester sich in Beilsteins Handbuch beschrieben findet, wird durch vorsichtige Zugabe von 3,92 g Kalium in kleinen Stücken zu 13,2 g Malonsäuredimethylester, der mit 100 ccm absoluten Äthers verdünnt ist, bereitet und stellt ein weißes dichtes Pulver dar.

B. Umsetzungen mit o-Nitro-p-cyanbrombenzol.

I. o-Nitro-p-cyanbrombenzol.



Käufliches Acetanilid bromiert man wie folgt[1]): 54 g Acetanilid werden in 160 ccm Eisessig durch Erwärmen gelöst. Nachdem man auf Zimmertemperatur gekühlt hat, wo-

1) Ullmann: Org.-chem. Praktikum, Leipzig 1908, S. 166.

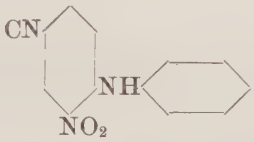
bei sich ein Teil wieder ausscheidet, läßt man unter schwacher Kühlung und unter Umschütteln aus der Bürette 20 ccm Brom langsam hinzutropfen Die Lösung klärt sich und scheidet nach Zugabe etwa der Hälfte des Broms das entstandene p-Bromacetanilid aus. Beim weiteren Zutropfenlassen muß man stark umschütteln. Nach einiger Zeit gießt man unter Umrühren in das zehnfache Volumen Wasser, wobei sich das p-Bromacetanilid ausscheidet. Man saugt ab und trocknet auf dem Wasserbade. Ausbeute: 74 g.

Das Rohprodukt wird in 150 ccm Alkohol gelöst und am Rückflußkühler unter Zugabe von 80 ccm rauchender Salzsäure 45 Minuten auf dem Wasserbade erhitzt, sodann wird der Kühler abgenommen, Alkohol und Essigester teils im Kolben, teils mit der Salzsäure in offener Schale bis zur völligen Trocknis verjagt. So bleibt das p-Bromanilinchlorhydrat in einer Ausbeute von 100 % zurück. Die Überführung in das Nitril erfolgt nach der Sandmeyer-Reaktion[1]): 50 g $CuSO_4$ löst man in einem Zweiliterkolben in 200 ccm Wasser unter Erhitzen und fügt allmählich eine Lösung von 55 g Cyankalium in 100 ccm Wasser hinzu. Dann löst man 39 g p-Bromanilinchlorhydrat in einer Mischung von 150 ccm Wasser und 43 g konz. Salzsäure durch Erhitzen, kühlt schnell ab, so daß sich das gelöste feinkristallinisch wieder abscheidet, und versetzt tropfenweise mit 13,5 g $NaNO_2$ in 65 ccm Wasser. Das erhaltene Bromdiazobenzolchlorid fügt man allmählich zu der 60—70° warmen Kupfercyanürlösung, läßt noch eine Viertelstunde warm stehen und destilliert mit Wasserdampf, was mehrere Stunden in Anspruch nimmt. Ausbeute 24,8 g = 73 % der Theorie. Das rohe p-Brombenzonitril wird auf Ton getrocknet und nitriert. Man trägt

1) Gattermann: Die Praxis des org. Chemikers, Leipzig 1909, S. 218.

es in das fünffache Volumen (der Gewichtsmenge) Salpetersäure (spec. Gew. 1,52) langsam unter Kühlung ein, läßt einige Stunden stehen, gießt dann in das fünffache Volumen Eiswasser, saugt ab und kristallisiert aus Alkohol um. Ausbeute 86 % der Theorie. Schmp. 120°.

II. o-Nitro-p-cyanphenylanilin[1]).



5,6 g o-Nitro-p-cyanbrombenzol werden in 20 ccm Alkohol gelöst, dann mit 2,5 g Anilin und 5 g Natriumacetat auf dem Wasserbad am Rückflußkühler anderthalb Stunden zum Sieden erhitzt[2]). Nach halbstündigem Erhitzen scheidet sich bereits ein Teil des Amins ab. Nach dem Erkalten wird abgesaugt, erst mit Alkohol, dann zur Entfernung von Bromnatrium mit Wasser nachgewaschen. Die Mutterlauge gibt beim Einengen oder Ausfällen mit Wasser noch unreines Amin. Das Hauptrohprodukt kommt nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol in breiten bis 4 cm langen roten Nadeln vom Schmp. 126° heraus.

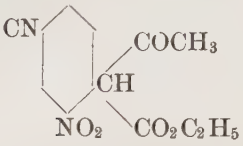
0,1790 g gaben 28,3 ccm Stickgas bei 25° und 755 mm Druck (Kalilauge: 23 %)

für $C_{13}H_9O_2N_3$ ber. N 17,57 gef. N 17,54

1) cf. Ber. 23 [3439] (1890).

2) Ullmann: Org.-chem. Praktikum, Leipzig 1908, S. 170.

III. o-Nitro-p-cyanphenylacetessigester.



Es wurde nach der Vorschrift von Borsche für die Bereitung des Dinitrophenylacetessigesters[1]) wie folgt verfahren: 26 g Acetessigester (0,2 Mol.) werden in 200 ccm absolutem Äther mit 4,6 g Natriumdraht in den Natriumacetessigester verwandelt. Dann werden 22,4 g (0,1 Mol.) o-Nitrop-cyanbrombenzol in 200 ccm absolutem Äther suspendiert bezw. gelöst hinzugegeben, und 54 Stunden erhitzt. Schon nach kurzem Erhitzen tritt tiefe Rotfärbung ein. Das Reaktionsgemisch wird zunächst mit Wasser, dann mit verd. Natronlauge extrahiert und mit verd. Salpetersäure ausgefällt. Der Ester fällt gelb, teils milchig, teils als Öl aus und wird nach einigen Stunden kristallinisch. Das Rohprodukt kommt aus Alkohol in derben gelben Nadeln vom Schmp. 85° heraus. Die Ausbeuten betrugen nach 11,5 Stunden 35 %; nach 54 Stunden 60 %. Zurückgewonnen wurden 55 bezw. 33 % Ausgangsmaterial.

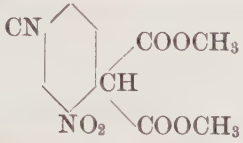
0,1604 g gaben 14,2 ccm Stickgas bei 22° und 764 mm Druck (Kalilauge: 23 %)

0,1734 g gaben 0,3589 CO_2 und 0,0714 H_2O

		C	H	N
für $C_{13}H_{12}O_5N_2$	ber.	56,50	4,38	10,15
	gef.	56,45	4,61	10,08

1) Ber. 42[602] (1909).

IV. o-Nitro-p-cyanphenylmalonsäuredimethylester.



Wie in vorhergehender Vorschrift wurde mit 26,4 g Malonsäuredimethylester (0,1 Mol.) die Natriumverbindung hergestellt und mit 22,4 g o-Nitro-p-cyanbrombenzol erhitzt. Es trat gleich Orangerotfärbung ein. Ich extrahierte wie oben. Beim Ansäuern fiel ein sehr voluminöser weißer Niederschlag, der aus Methylalkohol in glänzenden weißen Blättchen vom Schmp. 129,5° erhalten wird. Die Ausbeute an reinem Ester beträgt nach 3,5 stündigem Erhitzen 34 %, nach 8,5 stündigem Erhitzen 74 %. Das nicht umgesetzte Ausgangsmaterial wurde jedesmal zurückgewonnen.

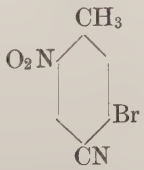
0,1431 g gaben 12,8 ccm Stickgas bei 24° und 749 mm Druck (Kalilauge: 23 %).

0,1604 g gaben 0,3044 CO_2 und 0,0551 H_2O.

		C	H	N
für $C_{12}H_{10}O_6N_2$	ber.	51,77	3,62	10,08
	gef.	51,76	3,84	9,83

C. Umsetzungen mit 1-Methyl-2-nitro-4-cyan-5-brombenzol.

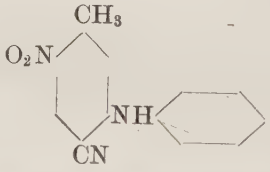
I. 1-Methyl-2-nitro-4-cyan-5-brombenzol.



29,8 g (0,1 Mol.) käufliches p-Acettoluid werden wie Acetanilid (s. o.) mit 10 ccm Brom bromiert; zum Auflösen

waren 140 ccm Eisessig erforderlich. Ausbeute an m-Brom-p-acettoluid 43,5 g = 95 %. Das trockne Rohprodukt wird in 87 ccm Alkohol gelöst und nach Zusatz von 45 ccm rauchender Salzsäure durch dreiviertelstündiges Erhitzen verseift, dann Essigester, Alkohol und Salzsäure wie oben (S. 32) verjagt. Ausbeute an Bromtoluidinchlorhydrat praktisch quantitativ. Auch das Bromtolunitril läßt sich bequem nach der Sandmeyer-Reaktion darstellen. Ich verfuhr nach der Vorschrift für das Brombenzonitril (vgl. S. 32) mit der äquivalenten Menge Bromtoluidinchlorhydrat (41,5 g). Mit Wasserdampf läßt sich das Bromtolunitril bequemer als das Brombenzonitril destillieren. Ausbeute 47—49 %. Das Bromnitrotolunitril läßt sich wie das Bromnitrobenzonitril durch direktes Nitrieren gewinnen. Das Rohprodukt wird aus Alkohol umkristallisiert. Ausbeute 69 %. Schmp. 132°.

II. 3-Methyl-4-nitro-6-cyandiphenylamin.

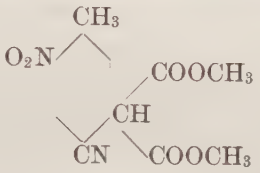


Bromnitrotolunitril reagiert mit Anilin bei weitem nicht so lebhaft wie Bromnitrobenzonitril. Erhitzen in alkoholischer Lösung wie oben (S. 33), liefert selbst nach 11 Stunden nur unverändertes Ausgangsmaterial zurück. Bei Wiederholung des Versuchs mit 4,9 g Nitril unter Ersatz des Alkohols durch überschüssiges Anilin (25 ccm) und des Natriumacetats durch die 2,8 g geschmolzene Pottasche resultierte nach 2,5stündigem Erhitzen auf freier Flamme eine schwarzrote Masse, die zweimal aus Alkohol umkristallisiert wurde und sodann aus Eisessig in dunkelgrünen seidigen Nädelchen vom Schmp. 136° herauskam.

0,1617 g gaben 23 ccm Stickgas bei 19° und 770 mm Druck (Kalilauge: 23 %).

		N
für $C_{14}H_{11}O_2N_3$	ber.	16,60
	gef.	16,49

III. 3-Methyl-4-nitro-6-cyanphenylmalonsäuredimethylester.



12,05 g (1'20 Mol.) Bromnitrotolunitril wurden mit 15,4 g (2'20 Mol.) Na-Malonsäuredimethylester (aus 2,3 g Natrium und 13,2 g Malonester) in 150 ccm absolutem Äther 75 Stunden erhitzt. Beim Ansäuern der Auszüge fiel ein orangefarbener seidiger Niederschlag, der aus Methylalkohol umkristallisiert bei 91° schmilzt. Die Ausbeute betrug nur 0,6 g. Zurückgewonnen wurden 9,5 g des Ausgangsmaterials.

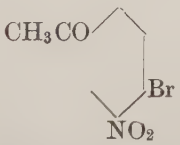
0,1152 g gaben 10,3 ccm Stickgas bei 20° und 725 mm Druck (Kalilauge: 23 %).

0,1109 g gaben 0,2180 CO_2 und 0,0447 H_2O.

		C	H	N
für $C_{13}H_{12}O_6N_2$	ber.	53,40	4,14	9,59
	gef.	53,60	4,51	9,94

D. Umsetzungen mit o-Nitro-p-acetylbrombenzol.

I. o-Nitro-p-acetylbrombenzol.



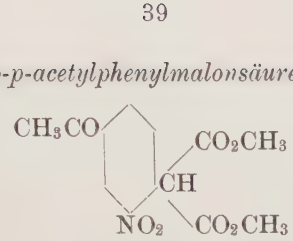
p-Bromacetophenon ist 1891 von R. Schweitzer

nach Friedel-Crafts dargestellt worden [1]). Ich verarbeitete gewöhnlich: 31 g Brombenzol, 15,5 g Acetylchlorid, 30 g Aluminiumchlorid und 180 g Schwefelkohlenstoff. Zur Erhöhung der Ausbeute empfiehlt sich, Brombenzol und Schwefelkohlenstoff sorgfältig zu trocknen, das Acetylchlorid zu rectifizieren und das Aluminiumchlorid sich selbst frisch darzustellen. Zur Mischung der angegebenen Mengen Brombenzol und Acetylchlorid mit Schwefelkohlenstoff wurde das Aluminiumchlorid auf einmal zugegeben, dann im Wasserbade bei 40—50° 2 Stunden am Rückflußkühler erwärmt, der Schwefelkohlenstoff abdestilliert, der Rückstand in Eiswasser gegossen. Dabei schied sich eine bräunliche Kristallmasse ab. Nun wurde mit 10 ccm konz. Salzsäure versetzt, mit Äther ausgeschüttelt und die Ätherlösung mehrmals mit Wasser, dann mit verd. Natronlauge gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers wird im Eikolben im Vakuum destilliert. Sdp. des Ketons 137° bei 15 mm, Schmp. 51°. Ausbeute 27 g = 68,6 %.

Die Nitrierung wird nach einer bisher unveröffentlichten Vorschrift von Borsche wie folgt ausgeführt: 13 g Bromacetophenon werden unter vorsichtigem Erwärmen in 100 g konz. Schwefelsäure gelöst, auf — 5° gekühlt und unter gutem Rühren langsam eine gekühlte Lösung von 3 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,52) in 10 ccm konz. Schwefelsäure zugetropft, 1½ Stunden kalt stehen gelassen, in ca. 300 ccm Eiswasser gegossen und aus Methylalkohol umkristallisiert. Ausbeute 10 g. Schmp. 115°. Bei der Umsetzung mit Natriummalonester zurückgewonnenes Bromnitroacetophenon zeigte nach dem Umkristallisieren den Schmp. 116,5°. Die Verbindung ist bereits von Borsche analysiert worden.

1) Ber. 24^{550} (1891).

II. o-Nitro-p-acetylphenylmalonsäuredimethylester.



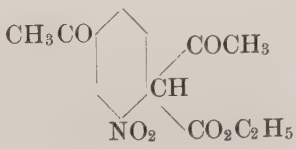
Erhitzt man 12,2 g Bromnitroacetophenon (1/20 Mol.) mit 15,4 g Na-Malonsäuredimethylester (2/20 Mol.), wobei Dunkelbraunfärbung auftritt, zieht mit Wasser und verd. Natronlauge aus und fällt mit verd. Salpetersäure, so fällt ein dunkler Niederschlag aus, der kaum kristallinisch erscheint. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol kommt er aber in derben braunen Rhomboedern vom Schmp. 96° heraus. Die Ausbeute beträgt nach 43 Stunden Erhitzens 31 %, nach 100 Stunden 69 %.

Erhitzt man 12,2 g Bromnitroacetophenon mit der dem Na-malonester äquivalenten Menge Kaliummalonsäuredimethylester (17 g) 43 Stunden, so tritt ebenfalls Braunfärbung ein. Beim Aufarbeiten (wie oben) erhält man indes eine im Vergleich zu der Umsetzung mit Natriummalonester geringe Ausbeute, während 78 % Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden.

0,1630 g gaben 0,3147 CO_2 und 0,0693 H_2O

		C	H
für $C_{13}H_{13}O_7N$	ber.	52,86	4,45
	gef.	52,66	4,76

III. o-Nitro-p-acetylphenylacetessigester.

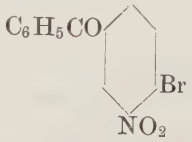


Erhitzt man 12,2 g Bromnitroacetophenon (1/20 Mol.) mit

15,5 g Natriumacetessigester (aus 13,2 g Ester und 2,3 g Natrium) (2/20 Mol.), so bekommt man nach 34 Stunden durch Ausziehen mit Wasser und verd. Natronlauge und Ausfällen mit verd. Salpetersäure eine Ausbeute von 3,9 g = 28 % Rohester. Der Ester fällt dabei braun, milchig und so schmierig aus, daß sich trotz wiederholten Umkristallisierens nicht die zur Analyse hinreichende Menge in reinem Zustande gewinnen ließ. Einige ausgelesene Kristalle zeigten den Schmp. 85—89°.

E. Umsetzung mit o-Nitro-p-benzoylbrombenzol.

I. o-Nitro-p-benzoylbrombenzol.

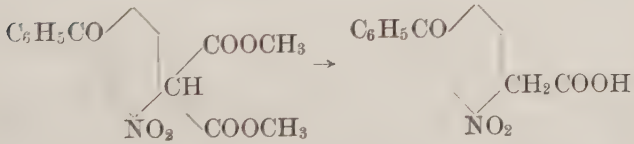


10 g reine p-Brombenzoësäure nitriert man nach der Vorschrift für Bromnitrobenzonitril (vgl. oben S. 33), indem man sie in 44 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,52) nach und nach einträgt und nach einiger Zeit auf 250 ccm Eis gießt. Die gutgetrocknete p-Brom-m-nitrobenzoësäure ist zur Weiterverarbeitung rein genug (Schmp. 198° statt 199°). Ausbeute 12,4 g. Sie wird darauf nach Grohmann[1]) mit PCl_5 wie folgt in das Säurechlorid verwandelt: 12,4 g p-Brom-m-nitrobenzoësäure werden mit 10,5 g fein gepulvertem PCl_5 in einem Fraktionskolben auf dem Wasserbad erwärmt; derselbe muß geräumig sein, da im Vakuum starkes Aufschäumen eintritt. Die bald flüssig werdende Substanz sieht anfangs hellgelb aus, wird aber allmählich dunkler. Nachdem unter vermindertem Druck das $POCl_3$ abdestilliert

1) Ber. 23 3446 (1890).

war, wurde die Erhitzung abgebrochen, da sonst Bromabscheidung und Zersetzung eintrat. Vor dem Erkalten löst man die Flüssigkeit in Benzol und gießt unter Nachspülen mit Benzol in eine Schale, läßt das Benzol verdunsten und trocknet die weißgelbe Kristallmasse über Ätzkali im evak. Exsikkator: Schmp. des reinen Säurechlorids 51—53°. Ausbeute 12,5 g. Das p-Brom-m-nitrobenzoylchlorid verwandelte ich nach Schöpff[1]) mittelst der Friedel-Craftsschen Reaktion in das Phenylketon. Dazu löste ich 12,5 g Säurechlorid in 54 g Benzol, gab 35,8 g feingepulvertes $AlCl_3$ hinzu und hielt bei aufgesetztem Luftkühler die Temperatur zwei Stunden auf 40°. Dann zersetzte ich die gebildete Doppelverbindung vorsichtig mit Wasser, blies das Benzol ab und verrieb die zurückbleibende zähe Masse in einer Reibschale mit Natronlauge, um unzersetztes Säurechlorid und etwa gebildete Brombenzoësäure in Lösung zu bringen. Darauf wurde abgesaugt, auf Ton gepreßt, und aus Alkohol umkristallisiert. Statt des von Schöpff angegebenen Schmelzpunkts 112—113° bekam ich den Schmp. 117—119°. Ausbeute 7 g p-Brom-m-nitrobenzophenon.

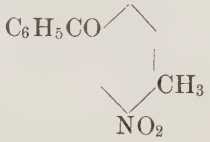
II. oNitro-p-benzoylphenylessigsäure.



Erhitzt man 7 g o-Nitro-p-benzoylbrombenzol mit der doppelten äquivalenten Menge Natriummalonsäuredimethylester (aus 1,05 g Natrium und 6 g Malonester) 45 Stunden, so bekommt man beim Ausfällen mit Salpetersäure nur ein

1) Ber. 24[3771] (1891).

dickes öliges Produkt, das sich aus Alkohol nicht umkristallisieren läßt. Da ich in ihm offenbar den rohen o-Nitro-p-benzoyl-phenylmalonsäuredimethylester vor mir hatte, versuchte ich den Arylmalonester nach Rantscheff[1]) durch zweistündiges Kochen mit Eisessig-Schwefelsäure und Wasser zu der entsprechenden o-Nitro-p-benzoylessigsäure abzubauen. Ich erhielt dabei einen braunen kristallinischen Niederschlag, der in Alkohol leicht löslich war und, nach mehrstündigem Kochen mit Tierkohle, in gelblich weißen Blättchen vom Schmp. 142° daraus kristallisierte. Da die Analysen ständig zu hohe CH-Werte ergaben, muß man wohl annehmen, daß, wie bei der o-Nitro-p-acetylphenylessigsäure (vgl. weiter unten S. 53) zum Teil eine Abspaltung von CO_2 stattgefunden hat, daß also das Präparat durch o-Nitro-p-benzoyltoluol



verunreinigt war.

0,1531 g gaben 6,6 ccm Stickgas bei 14° und 754 mm Druck (Kalilauge: 50 %).

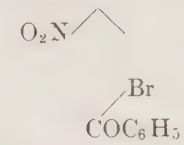
0,1868 g gaben 0,4368 CO_2 und 0,0736 H_2O.

		C	H	N
für $C_{15}H_{11}O_5N$	ber.	63,13	3,89	4,91
	gef.	63,77	4,41	5,09

Von 7 g Bromnitrobenzophenon wurden 6 g zurückgewonnen. Der Schmelzpunkt des zurückgewonnenen Ausgangsmaterials war nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bis auf 124° gestiegen.

1) Diss. Gött. 1911 S. 41.

F. o-Benzoyl-p-nitrobrombenzol



und Natriummalonester.

Der Gang der Darstellung war derselbe wie beim o-Nitro-p-benzoylbrombenzol, nur wurde die o-Brombenzoësäure aus Anthranilsäure nach der Sandmeyer-Reaktion[1]) eigens hergestellt: 40 g Anthranilsäure wurden in 200 ccm Wasser und 33 g konz. Schwefelsäure gelöst, dann rasch gekühlt, um eine fein-kristallinische Abscheidung zu erzielen und mit 22 g Natriumnitrit, gelöst in 50 ccm Wasser, diazotiert, was mehrere Stunden erfordert. Daneben werden 35 g Kupfersulfat, 100 g Bromnatrium in 200 ccm Wasser gelöst und mit 30 g Kupferbronze (Naturkupfer C) bis zur Entfärbung erhitzt. Zu der handwarmen Kupferbromürlösung, die man zweckmäßig von Kupferschlamm abfiltriert, wird die klare Diazolösung hinzugegeben. Man läßt nun das Gemisch unter wiederholtem Umschütteln einige Stunden stehen, wobei die o-Brombenzoësäure ausfällt. Sie wird abgesaugt [aus dem Filtrat läßt sich noch 10 % der Ausbeute Brombenzoësäure durch Ausäthern gewinnen] ev. vom Kupferschlamm durch einstündiges Verrühren mit der berechneten Menge 5%iger Sodalösung (23,3 g kalzinierte Soda), Absaugen und Ausfällen, getrennt. Die o-Brombenzoësäure fällt harzig aus (Ausbeute 13 g). Zum Reinigen erwies sich Äther mit Ligroinzusatz zum Ausfällen der Schmieren am geeignetsten. Ich nitrierte die noch nicht ganz reine Säure[2]) ebenso wie die p-Brombenzoë-

---

1) A. 276[56] (1893). 2) Ber. 8[560] (1875).

säure (vgl. oben S. 40). Nach derselben Vorschrift überführte ich die o-Brom-m-nitrobenzoësäure in das Säurechlorid[1]) und dieses in das Phenylketon[2]). Es wurde nach mehrmaligem Umkristallisieren in hellbraunen Kristallen vom Schmp. 109—112° (statt 115°) erhalten und, da das bisher noch nicht geschehen war, analysiert:

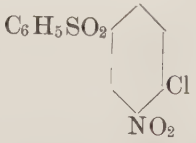
0,1577 g gaben 0,0971 AgBr

für $C_{13}H_8O_3NBr$ ber. Br 26,11 gef. Br 26,20

5 g dieses o-Benzoyl-p-nitrobrombenzols gaben nach 62 Stunden Erhitzens mit dem doppelten Äquivalentgewicht Na-malonsäuredimethylester in ätherischer Lösung, nach dem Ausziehen mit Natronlauge und Ausfällen, nur einen ganz geringen zu weiterer Untersuchung nicht ausreichenden Niederschlag.

G. Umsetzung mit o-Nitro-p-phenylsulphonchlorbenzol.

I. o-Nitro-p-phenylsulfonchlorbenzol.



Das p-Chlordiphenylsulfon bereitete ich nach der Vorschrift von Beckurts und Otto[3]): 12,5 g trocknes Chlorbenzol und 20 g Benzolsulfochlorid wurden mit 13,5 g feingepulvertem Aluminiumchlorid versetzt und 1½ Stunden im Wasserbad auf 45° erwärmt. Dann wurde mit Wasser vorsichtig zersetzt, das abgeschiedene Rohprodukt auf Ton gepreßt und aus Alkohol umkristallisiert: Schmp. 91,5°, Ausbeute 15,1 g. Trägt man das Sulfon in das vierfache (des Gewichts) Vo-

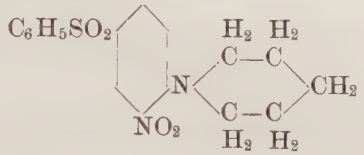
1) Ber. 24[3809] (1891). 2) Ber. 24[3774] (1891).
3) Ber. 11[2067] (1878).

lumen Salpetersäure (spez. Gew. 1,52) ein, läßt einige Stunden stehen und gießt dann auf Eis, so bekommt man nach dem Absaugen und Umkristallisieren des Niederschlages aus Alkohol gelbe blättrige Kristalle vom Schmp. 125°, die, wie die Analyse zeigte, das Mononitroprodukt darstellten:

0,2021 g gaben 9,2 ccm Stickgas bei 16° und 748 mm

für $C_{12}H_8O_4NClS$ ber. N 4,94 gef. N 5,20

II. o-Nitro-p-phenylsulfonphenylpiperidin.



3,6 g p-Chlor-m-nitro-diphenylsulfon werden mit 2,24 g Piperidin (= 2 Mol.) und 6 ccm Alkohol 13 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, zuletzt der Alkohol teilweise verdunstet. Das Sulfonpiperidid scheidet sich nach einigen Tagen kristallinisch ab, wird abgesaugt und aus Alkohol oder Benzol umkristallisiert: derbe gelbe Nadeln vom Schmp. 140°, die aber den Analysen nach noch stark verunreinigt waren.

0,1230 g gaben 0,2588 CO_2 und 0,0541 H_2O

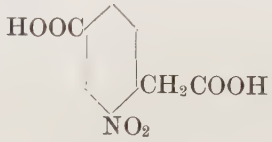
0,1908 g gaben 0,1474 $BaSO_4$

		C	H	S
für $C_{17}H_{18}O_4N_2S$	ber.	58,92	5,24	9,26
	gef.	57,38	4,92	10,61

Teil II.

A. Derivate des o-Nitro-p-cyanphenylmalonsäureesters.

I. o-Nitro-p-carboxylphenylessigsäure.

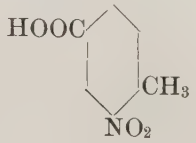


Erhitzt man 5 g o-Nitro-p-cyanphenylmalonsäuredimethylester nach Rantscheff[1]) 8 Stunden mit 15 ccm Eisessig, 2,5 ccm konz. Schwefelsäure und 2,5 ccm Wasser, so findet unter CO_2-Abspaltung Verseifung der Karboxymethyl- und der CN-Gruppe statt. Die Dikarbonsäure wird auf Ton gestrichen und kommt aus Eisessig in weißen Blättchen vom Schmp. 222° heraus.

0,2311 g gaben 0,4062 CO_2 und 0,0657 H_2O

		C	H
für $C_9H_7O_6N$	ber.	47,99	3,14
	gef.	47,94	3,18

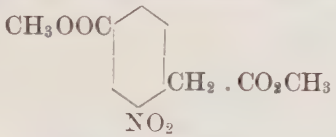
Erhitzt man diese o-Nitro-p-carboxylphenylessigsäure im Metallbad vorsichtig über dem Schmelzpunkt, so wird noch einmal CO_2 abgespalten. Kristallisiert man die Schmelze zweimal aus Wasser und einmal aus Alkohol um, und sublimiert dann, so bekommt man schwach gelbliche Nadeln, die etwas unscharf bei 189° schmelzen und sich dadurch als o-Nitro-p-toluylsäure erweisen:



(Schmp. 189—190°).

1) Diss. Gött. 1911. S. 41.

II. o-Nitro-p-karboxylphenylessigsäure-dimethylester.

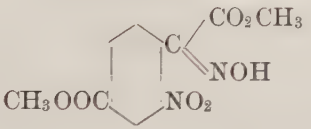


Erhitzt man 5 g o-Nitro-p-carboxylphenylessigsäure mit 20 ccm Methylalkohol und 2 g Schwefelsäure 4 Stunden am Rückflußkühler, saugt nach dem Erkalten den ausgeschiedenen Kristallbrei ab und kristallisiert aus Methylalkohol um, so bekommt man glänzende weiße Blättchen vom Schmp. 76,5°.

I. 0,2153 g gaben 0,4114 CO_2 und 0,0902 H_2O
II. 0,1602 g gaben 0,3069 CO_2 und 0,0673 H_2O

		C	H
für $C_{11}H_{11}O_6N$ ber.		52,15	4,38
gef.	I.	52,11	4,69
	II.	52,25	4,70

III. o-Nitro-p-carboxymethylphenylessigsäuredimethylester und salpetrige Säure.



Löst man nach der Vorschrift für Darstellung des 2-Nitrobenzisoxazolcarbonsäuremethylesters[1]) 3,2 g o-Nitro-p-carboxmethylphenylessigsäuremethylester in 85 ccm Methylalkohol, versetzt die Lösung bei Zimmertemperatur mit 1,92 g Isoamylnitrit und durchschüttelt mit einer aus 0,29 g Natrium und 9,6 ccm Methylalkohol bereiteten Natriummethylatlösung, so tritt intensive Violettfärbung ein. Die Farbe geht allmählich

1) Ber. 42[1316] (1909).

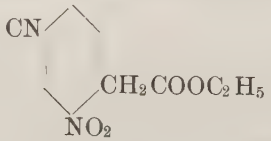
über rotviolett in rotbraun über. Nach einigen Stunden engt man in einer Schale bis zu beginnender Kristallisation ein, läßt erkalten und saugt nach einiger Zeit die ausgeschiedene Kristallmasse ab. Sie läßt sich aus Benzol umkristallisieren und kommt in gelben Kriställchen heraus, die selbst nach wiederholtem Umkristallisieren noch unscharf (bei 150—155°) schmelzen. Aus der methylalkoholischen Mutterlauge läßt sich nach dem Lösen in sehr verdünnter Natronlauge durch Ausfällen mit Salpetersäure und Ausäthern noch etwas davon gewinnen. Näheres über die Art des Reaktionsverlaufes und die Konstitution der neuen Substanz habe ich nicht ermitteln können. Den Analysenergebnissen nach könnte in ihr o-Nitro-p-carboxymethylglyoximsäure-methylester, verunreinigt durch das zugehörige Benzisoxazol, vorliegen.

0,1528 g gaben 0,2729 CO_2 und 0,0520 H_2O

		C	H
für $C_{11}H_{10}O_7N_2$	ber.	46,79	3,57
für $C_{11}H_9O_5N$	ber.	56,15	3,86
	gef.	48,72	3,81

B. Derivate des o-Nitro-p-cyanphenylacetessigesters.

I. o-Nitro-p-cyanphenylessigsäureäthylester.



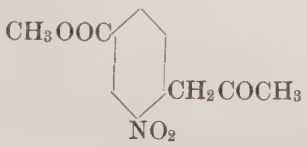
In eine Lösung von 4 g o-Nitro-p-cyanphenylacetessigester in 50 ccm absolutem Äther, verdünnt auf 100 ccm wird einige Stunden trocknes Ammoniakgas eingeleitet. Die anfangs gelborangefarbene Lösung färbt sich in einer Stunde intensiv rot und scheidet nach mehreren Stunden feine Nadeln von Acetamid ab, die abfiltriert und aus Äther umkristalli-

siert, bei 75—84° (statt 82°) schmelzen und, nach dem Schmelzpunkt und der etwas gelblichen Farbe zu schließen, nicht ganz rein sind. Daß Acetamid vorliegt, zeigt sich aber beim weiteren Erhitzen der Substanzprobe; sie beginnt bei 216°, 6° unter dem Sdp. des reinen Acetamids zu sieden. Das ätherische Filtrat wird durch Verdunsten von Äther befreit und der Rückstand aus Alkohol umkristallisiert: glänzende gelbliche Nadeln vom Schmp. 96°. Ausbeute 70 %.

0,1918 g gaben 0,3966 CO_2 und 0,0785 H_2O

		C	H
für $C_{11}H_{10}O_4N_2$	ber.	56,39	4,30
	gef.	56,39	4,58

II. o-Nitro-p-carboxymethylphenylaceton.



Löst man nach der Vorschrift von Borsche[1]) 4 g o-Nitro-p-cyanphenylacetessigester in 24 ccm konz. Schwefelsäure, und fügt tropfenweise unter Umrühren 8 ccm Wasser hinzu, so geht der Acetessigesterrest unter CO_2-Abspaltung in den Ketonrest über. Gleichzeitig setzt die Verseifung der Cyangruppe ein, geht aber nicht zu Ende, sondern führt zu einem Gemisch. Das durch auf Eis Gießen ausgefällte und aus Alkohol umkristallisierte Produkt schmolz bei 158° etwas unscharf und gab keine einheitlichen Analysenwerte. Ausbeute 1,9 g. Vielleicht war zum Teil Veresterung beim Umkristallisieren eingetreten?

1) Ber. 42[607] (1909).

I. 0,1620 g gaben 0,3290 CO_2 und 0,0670 H_2O
II. 0,1315 g gaben 0,2641 CO_2 und 0,0564 H_2O

		C	H
für $C_{10}H_9O_5N$	ber.	53,77	4,07
für $C_{12}H_{13}O_5N$	ber.	57,34	5,22
	gef. I.	55,39	4,63
	II.	54,77	4,80

Erwärmen der schwefelsauren Lösung führte nur zu Verkohlung. Weitere Verseifung nach Rantscheff[1]) durch fünfstündiges Kochen von 1,9 g Substanz mit 5,7 ccm Eisessig, 1 ccm konz. Schwefelsäure und 1 ccm Wasser am Rückflußkühler führte auch noch nicht zu einem einheitlichen Produkt, trotzdem nach einmaligem Umkristallisieren aus Eisessig und nach zweimaligem aus Alkohol zentimeterlange Nadeln vom Schmp. 151,5° herauskamen.

0,1259 g gaben 0,2498 CO_2 und 0,0484 H_2O

		C	H
für $C_{10}H_9O_5N$	ber.	53,77	4,07
	gef.	54,11	4,30

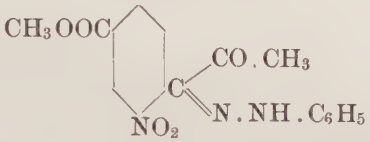
Erst durch Veresterung [vierstündiges Kochen von 4,6 g o-Nitro-p-carboxylphenylaceton mit 18,5 ccm Methylalkohol und 1,9 ccm konz. Schwefelsäure] ließ sich ein einheitliches Produkt, klare Blättchen vom Schmp. 88,5°, gewinnen.

0,2669 g gaben 0,5456 CO_2 und 0,1142 H_2O

		C	H
für $C_{11}H_{11}O_5N$	ber.	55,66	4,68
	gef.	55,84	4,79

1) Diss. Gött. 1911 S. 41.

III. o-Nitro-p-carboxymethylphenylaceton-α-phenylhydrazon.



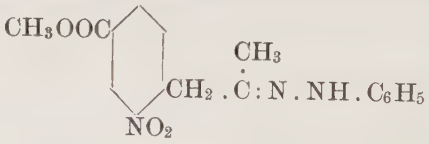
2 g o-Nitro-p-carboxymethylphenylaceton werden in 100 ccm Methylalkohol gelöst, auf 0° gekühlt und mit einer Benzoldiazoniumchloridlösung versetzt, die aus 1,25 g Anilin, 3 ccm rauchender Salzsäure und 3 ccm Wasser durch Zugabe einer Nitritlösung von 1 g Natriumnitrit im 3 ccm Wasser bei 0° bereitet wurde. Zuletzt setzt man 6,5 g Natriumacetat, gelöst in 15 ccm Wasser, hinzu. Es tritt Orangefärbung ein. Man läßt über Nacht stehen, saugt ab, wäscht mit Wasser aus und kristallisiert das orangerote kristallinische Produkt aus Methylalkohol um. Orangefarbene Nädelchen, die bei 185° unter Zersetzung schmelzen.

0,1636 g gaben 0,3577 CO_2 und 0,0701 H_2O

		C	H
für $C_{17}H_{13}O_5N_3$	ber.	59,78	4,80
	gef.	59,63	4,73

Löst man eine Spur α-Phenylhydrazon in 2,3 ccm konz. Schwefelsäure, in der es mit grünlicher Farbe löslich ist, und setzt ein paar Tropfen Oxydationsmittel ($FeCl_3$-Lösung) hinzu, so tritt lebhafte Rotfärbung ein, die nach einiger Zeit verschwindet (Bülowsche Reaktion auf Hydrazide und Hydrazone).

IV. o-Nitro-p-carboxymethylphenylacetonphenylhydrazon.



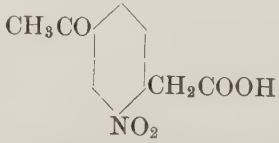
0,74 g o-Nitro-p-carboxmethylphenylaceton werden in 10 ccm Methylalkohol gelöst, mit ein paar Tropfen Eisessig und 0,4 g Phenylhydrazin versetzt und über Nacht stehen gelassen. Es tritt eine nur geringe Ausfällung ein, die durch Zusatz von Wasser verstärkt wird. Man saugt ab und kristallisiert aus Methylalkohol um: orangefarbene Kristalle vom Schmp. 116°.

0,1190 g gaben 0,2726 CO_2 und 0,0601 H_2O

		C	H
für $C_{17}H_{17}O_4N_3$	ber.	62,35	5,24
	gef.	62,48	5,65

C. Derivate des o-Nitro-p-acetylphenylmalonsäure-dimethylesters.

I. o-Nitro-p-acetylphenylessigsäure.



5 g o-Nitro-p-acetylphenylmalonsäuredimethylester werden in 37,5 ccm konz. Schwefelsäure gelöst und allmählich mit 15 ccm Wasser versetzt. Man muß aber bis auf 115° erhitzen, ehe CO_2-Entwicklung eintritt. Man läßt dann einige Stunden stehen und gießt in 300 ccm Eiswasser. Die o-Nitro-p-acetylphenylessigsäure scheidet sich zum Teil

harzig am Glase ab, zum Teil fällt sie nach einer halben Stunde in schmutzig braunen Flocken aus, die nach dem Absaugen 2 Stunden in alkoholischer Lösung mit Tierkohle gekocht und zweimal aus Alkohol umkristallisiert werden. Das Filtrat von den Flocken gibt an Äther noch etwas davon ab. Die weißen Kristalle schmelzen unscharf bei 125°. Die zu hohen Werte für C und H zeigen, daß die Substanz noch erheblich verunreinigt ist. Vielleicht hat hier wie bei der o-Nitro-p-benzoylessigsäure (vgl. S. 41) eine partielle CO_2-Abspaltung stattgefunden.

0,1562 g gaben 0,3206 CO_2 und 0,0765 H_2O

		C	H
für $C_{10}H_9O_5N$	ber.	53,79	4,07
	gef.	55,98	5,48

D. Spaltungsversuche bei den Arylmalonestern.

Rantscheff[1]) beobachtete bei der Einwirkung trockenen Ammoniakgases auf den o-, o-Dinitrophenylacetessigester die Ausscheidung eines Kristallbreis, einer Ammoniumverbindung, die aber unbeständig war und Ammoniak wieder abgab. Ein gleiches Verhalten konnte am o-Nitro-p-cyan-phenylmalonsäuredimethylester beobachtet werden. Schön dunkelrote Kristalle der Ammoniakverbindung hatten schon nach wenigen Stunden unter Rückbildung des ursprünglichen Esters die Farbe vollständig verloren.

Zum weiteren Studium des Verhaltens o-, p-disubstituierter Phenylmalonester gegen NH_3 wurde der leichter zugängliche o,p-Dinitrophenylmalonsäuredimethylester dargestellt, der vor dem Diäthylester den Vorzug des höheren Schmelzpunkts hat (95° gegen 51°) und bei zweistündigem

1) Diss. Gött. 1911 S. 13.

Erwärmen von 5,06 g o-, p-Dinitrochlorbenzol (1/40 Mol.) mit 7,65 g Natriummalonsäuredimethylester (aus 1,15 g Natrium und 6,6 g malonsaurem Methyl) (2/40 Mol.) in 51 % Ausbeute (3,8 g) gewonnen wurde. Er kristallisiert aus Methylalkohol in weißen silberglänzenden Blättchen vom Schmp. 95°.

0,17775 g gaben 0,2895 CO_3 und 0,0573 H_2O

		C	H
für $C_{11}H_{10}O_8N_2$	ber.	44,27	3,41
	gef.	44,41	3,61

Läßt man trocknes Ammoniakgas auf o-, p-Dinitrophenylmalonsäuredimethylester (0,8 g) in absolut ätherischer Lösung (200 ccm) einwirken, so tritt Orangerotfärbung ein. Läßt man den Äther verdunsten, so findet sich neben etwas roter Ammoniumverbindung zum größten Teil unangegriffenes Ausgangsmaterial.

Erhitzt man 2,15 g o-, p-Dinitrophenylmalonsäuredimethylester mit 3,03 g Anilin (= 4½fache Menge) 5 Minuten, so erhält man, wenn man in 30%ige Essigsäure gießt, ein Öl, das nach einiger Zeit fest wird, aus dem sich aber nur unverändertes Ausgangsmaterial herausarbeiten läßt.

Setzt man zu einer Lösung von 1,6 g Dinitrophenylmalonsäuredimethylester in 100 ccm absolutem Äther 0,7 g Phenylhydrazin und erhitzt, so tritt wohl eine Rotfärbung ein, die auf Phenylhydrazoniumbildung hindeutet. Isolieren ließ sich aber auch nur unverändertes Ausgangsmaterial.

Lebenslauf.

Ich, Karl Ludwig Stackmann, ev.-lutherischer Konfession, bin am 1. Juli 1885 zu Geestemünde als Sohn des Amtsrichters Ludwig Stackmann geboren. Nach Besuch einer Privatvorschule und des Kgl. humanistischen Gymnasiums zu Göttingen, welches ich Ostern 1903 mit dem Zeugnis der Reife verließ, bezog ich die Universität Lausanne (1 Sem.) und Freiburg i. B. (2 Sem.) zum Studium der Jurisprudenz, wandte mich jedoch im Wintersemester 1904/05 in Göttingen dem Studium der Naturwissenschaften, bes. der Chemie zu und studierte dortselbst bis zum Sommersemester 1909 und vom Wintersemester 1910/11 bis zum Wintersemester 1912/13. Das Studium wurde durch längere Krankheit und die Militärdienstzeit unterbrochen.

In Göttingen besuchte ich die Vorlesungen und Übungen der Herren Dozenten: Wallach, Borsche, Kötz, Pompeckj, Riecke, Mügge, Zsigmondy, Tammann, Ferd. Fischer, Coehn, Wilke-Dörfurt, v. Braun, Ruer, Salfeld.

Allen diesen meinen verehrten Lehrern fühle ich mich zu stetem Dank verpflichtet.